

(51) Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号  
 G 0 3 H 1/04  
 C 0 8 F 2/46  
 G 0 3 F 7/004 5 2 1

F I  
 G 0 3 H 1/04  
 C 0 8 F 2/46  
 G 0 3 F 7/004 5 2 1

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-44110  
 (22) 出願日 平成11年(1999) 2月23日  
 (31) 優先権主張番号 09/027596  
 (32) 優先日 1998年2月23日  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596092698  
 ルーセント テクノロジーズ インコーポ  
 レーテッド  
 アメリカ合衆国. 07974-0636 ニュージ  
 ャーシイ, マレイ ヒル, マウンテン ア  
 ヴェニュー 600  
 (72) 発明者 エドウィン アーサー チャンドロス  
 アメリカ合衆国 07974 ニュージャーシ  
 イ, マレイ ヒル, ハンタードン プウル  
 ヴァード 14  
 (74) 代理人 弁理士 岡部 正夫 (外11名)

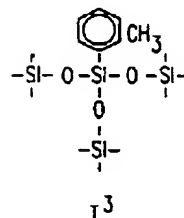
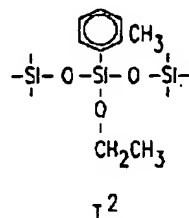
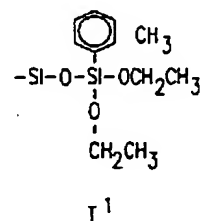
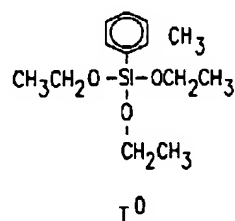
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属化磁性基板を備える装置の製造プロセス

(57) 【要約】

【課題】 ホログラフィー記憶システムで用いるのに適した光記録媒体を提供する。

【解決手段】 光記録媒体は、ガラス状のハイブリッド無機有機三次元マトリックスを含み、その中に、1つ以上の光活性有機モノマーを備える光像形成システムが配されている。媒体は、ハイブリッド無機有機マトリックスの前駆物質を提供し、マトリックス前駆物質を光像形成システムと混合し、かつマトリックス前駆物質を硬化させてもとの位置でマトリックスを形成することによって製造される。ハイブリッドマトリックス前駆物質は、典型的には  $R_nM(OR')_{3-n}$  と表される化合物から誘導されるオリゴマーであり、ここで M は、シリコン、チタン、ゲルマニウム、ジルコニウム、バナジウム、またはアルミニウムなどの3価以上の原子価を有する金属元素であり、R はアルキルまたはアリルであり、R' は低アルキルであり、n は1~2の範囲内である。マトリックス材料のハイブリッド性は、いくつかの利点をもたらす。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハイブリッド無機有機マトリックス前駆物質を提供する工程と、

マトリックス前駆物質と、光活性モノマーを備える光像形成システムとを混合する工程と、

混合物を硬化させて、光像形成システムを備えるハイブリッド無機有機マトリックスを形成する工程であって、マトリックスおよび光像形成システムが独立した化学的性質を示す工程とを備える、光記録媒体の形成プロセス。

【請求項2】 マトリックス前駆物質と光像形成システムとを混合する前にマトリックス前駆物質の早期硬化を行う工程をさらに備える、請求項1記載のプロセス。

【請求項3】 光像形成システムがさらに光重合開始剤を備える、請求項1記載のプロセス。

【請求項4】 硬化が熱硬化である請求項1記載のプロセス。

【請求項5】 マトリックス前駆物質が縮合の機構により反応してマトリックスを形成する、請求項1記載のプロセス。

【請求項6】 マトリックス前駆物質が、一般的な式R<sub>n</sub>M(OR')<sub>3-n</sub>の少なくとも1つの化合物から誘導されるものであり、Mが3価以上の原子価を有する金属元素であり、Rはアルキルまたはアリルであり、R'は4個以下の炭素原子を有する低アルキルであり、nは1~2の範囲内である、請求項1記載のプロセス。

【請求項7】 Mが、シリコン、チタン、ゲルマニウム、ジルコニウム、バナジウム、およびアルミニウムから選択される、請求項6記載のプロセス。

【請求項8】 マトリックス前駆物質が少なくとも1つの三官能有機アルコキシシランから誘導され、マトリックスが分岐シロキサン梯子型回路網を備える、請求項1記載のプロセス。

【請求項9】 マトリックス前駆物質が、メチルトリエトキシシランと、フェニルトリエトキシシランおよびジメチルジエトキシシランの少なくとも1つとを備える物質から誘導される、請求項8記載のプロセス。

【請求項10】 マトリックス前駆物質を光像形成システムと混合する前にマトリックス前駆物質の早期硬化を行う工程をさらに備える、請求項8記載のプロセス。

【請求項11】 マトリックス前駆物質を溶剤と混合する工程をさらに備える、請求項10記載のプロセス。

【請求項12】 溶剤がアセトンである請求項11記載のプロセス。

【請求項13】 早期硬化が約100~160℃の温度で行われる請求項10のプロセス。

【請求項14】 硬化が約60~80℃の温度で行われる請求項10記載のプロセス。

【請求項15】 光像形成システムがさらに光重合開始剤を備える、請求項8記載のプロセス。

【請求項16】 ハイブリッド無機有機マトリックスと、

マトリックスの中に配された光像形成システムであって、光像形成システムが光活性モノマーを備え、マトリックスおよび光像形成システムが独立した化学的性質を示す光像形成システムとを備える、光記録媒体。

【請求項17】 媒体が請求項1記載のプロセスによって製造される、請求項16記載の光記録媒体。

【請求項18】 媒体が請求項6記載のプロセスによって製造される、請求項16記載の光記録媒体。

【請求項19】 媒体が請求項8記載のプロセスによって製造される、請求項16記載の光記録媒体。

【請求項20】 マトリックスが1mmより厚い層として形成される、請求項16記載の光記録媒体。

【請求項21】 層が、ガラスおよびプラスチックから選択される材料の少なくとも1枚のシートで支持される、請求項20記載の光記録媒体。

【請求項22】 光像形成システムがさらに光重合開始剤を備える、請求項16記載の光記録媒体。

【請求項23】 マトリックスが45℃より高いガラス転移温度を有する、請求項16記載の光記録媒体。

【請求項24】 光記録媒体の選択された領域を照射する工程であって、光記録媒体が、ハイブリッド無機有機マトリックスとマトリックスの中に配された光像形成システムとを備え、光像形成システムが光活性モノマーを備え、またマトリックスおよび光像形成システムが独立した化学的性質を示す工程を備える、ホログラフィーのプロセス。

【請求項25】 ハイブリッド無機有機マトリックスが請求項1記載のプロセスで製造される、請求項24記載のプロセス。

【請求項26】 ハイブリッド無機有機マトリックスが請求項8記載のプロセスで製造される、請求項24記載のプロセス。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報記憶媒体に関し、特にホログラフィー記憶システムで有用な媒体に関する。

【0002】

【従来技術および発明が解決しようとする課題】情報記憶装置および方法の開発者は、記憶容量を増やすことを追求し続けている。この開発の一部として、ページ方式のメモリシステム、特にホログラフィーシステムが、従来のメモリ装置に代わるものとして提案されてきた。ページ方式システムは、データの二次元のページ全体の記憶と読み出しに関する。特に、記録光は、データのページを表す暗い透明な領域の二次元配列を通過し、ホログラフィーシステムは、ページのホログラフィー表現を、

記憶媒体にインプリント(imprinted)された変化する

屈折率および／または吸収のパターンとして三次元で記憶する。ホログラフィーシステムは、D. Psaltis等の「Holographic Memories (ホログラフィーメモリ)」(Scientific American, 1995年11月)で総じて説明されており、その開示は参照により本明細書に組み込まれている。ホログラフィー記憶の1つの方法は、位相相関マルチプレックスホログラフィーであり、米国特許5,719,691号(1998年2月17日発行)で説明されており、その開示は参照により本明細書に組み込まれている。位相相関マルチプレックスホログラフィーでは、参照光ビームは位相マスクを通過し、そしてデータを表す配列を通過した信号ビームと記録媒体の中で交差して、媒体の中にホログラムを形成する。位相マスクと参照光ビームの関係が、データの連続するページごと調整されることにより、参照光ビームの位相を変調し、かつ媒体における重複領域にデータを記憶することを可能にする。後にこのデータは、データ記憶の間に用いられるのと同じ位相変調で参照光ビームを元の記憶位置に通すことによって再構築される。

【0003】ホログラフィー記憶システムの機能は、記憶媒体によって部分的に制限される。研究目的の記憶媒体としては、鉄がドーピングされたニオブ酸リチウムが長年用いられてきた。しかし、ニオブ酸リチウムは高価で、感度が悪く、記憶された情報の読み出しの間にノイズが生じる傾向がある。従って、その代わりになるものが、特に感光性ポリマーフィルムの分野で求められてきた。例えば、W. K. Smothers等の「Photopolymers for Holograph (ホログラフィーのための光ポリマー)」(SPIE OE /レーザー会議, 1212-03, カリフォルニア州ロサンゼルス市, 1990年)。この記事で説明されている材料は、露出光に対して実質的に不活性なマトリックス有機ポリマーの中に、液体モノマー材料および光重合開始剤(photoinitiator)(光に露出された時にモノマーの重合を促進する)の光像形成システムを含む。情報をその材料に書き込んでいる間に(記録光を、データを表す配列の中を通すことによって)、モノマーは露出領域で重合する。その結果モノマーの濃度が低くなるので、材料の暗い露出していない領域のモノマーは、露出領域に拡散する。重合およびその結果により生じる濃度勾配は、屈折率の変化をもたらし、データを含むホログラムを形成する。不幸にも、光像形成システムを含む事前成形マトリックス材料の溶着(deposition)は溶剤の使用を必要とするので、溶剤の適切な気化を可能にするために、材料の厚さは例えばわずかに約150μmに制限される。さらに、重合によって引き起こされる4~10%のバルク収縮(bulk shrinkage)は、データ検索の信頼性に有害な影響を与える(「バルク」は、収縮が材料の全体にわたって起こることを示す)。

【0004】米国特許出願一連番号第08/698,142号(出願人の参照番号Colvin-Harris-Kats-Schilling 1-2-16-

10)は、ポリマーホログラフィー媒体に関するものであり、その開示が参照により本明細書に組み込まれる。媒体は、オリゴマーマトリックス前駆物質と光活性モノマーを混合し、その混合物を光硬化することによって形成されるものであり、(a)マトリックスがオリゴマーから形成され、かつ(b)モノマーの少なくとも一部は反応しないままで、よってホログラフィー記録に利用できるようにする。これらの材料の溶着には溶剤は不要なので(混合物が液体であるので)、例えば1mm以上に厚くすることが可能である。材料は多くの属性を有しているが、書き込みの間の媒体のバルク収縮が制限できる場合は、より高い分解能が可能であろう。

【0005】ガラスマトリックスの中にモノマーを含む光像形成システムを提供する試みもなされてきた。米国特許第4,842,968号は、孔が光像形成システムで満たされている多孔性ガラスマトリックスを開示している。多孔性ガラスは、光像形成システムの容器に入れられ、この中で光像形成システムは孔に拡散する。光に露出された後で、光像形成システムの露出していない、すなわち重合されていない部分は溶剤によって孔から取り除く必要があり、典型的には別の材料が空になった孔に代わりに入る。ガラスマトリックスは、重合体マトリックスを含む媒体とは対照的に、望ましい構造上の完全性を提供し、かつホログラフィー記憶システムに有用な比較的に厚い(例えば1mmを超える)光記録媒体の形成を可能にする。しかし、この特許の媒体にはいくつかの実用上の欠点がある。特に、無反応のモノマーを取り除くために複雑な化学処理が必要であり、また事前成形ガラスにおける構造、容積百分比多孔率、孔の大きさ、孔の相互連結を定義する際の許容度が低い。

【0006】よって、ホログラフィー記憶システムで使用するのに適した光記録媒体の製造は進歩してきたが、さらなる進歩が必要である。特に、化学的および構造的な完全性を改良し、複雑な化学処理なしで比較的に厚い(例えば1mmを超える)層で形成することができ、かつマトリックスの特性を選択する際にいくらかの許容度がある媒体が望ましい。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、ホログラフィー記憶システムで用いるのに適した改良された光記録媒体、媒体の製造プロセス、および媒体を用いるホログラフィーのプロセスに関する。この媒体は、ハイブリッド無機有機三次元マトリックスを含み、その中に、1つ以上の光活性有機モノマーを備える光像形成システムが配される。ハイブリッド無機有機マトリックスは、有機部分(例えばアルキルおよび／またはアリル)が付された三次元無機土台(例えばSi-O-Si-O)を含み、マトリックスはガラス状であることが効果的である。

(「ガラス状」とは、使用温度よりも少なくとも20℃高いガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、典型的には少なくとも4

5℃のT<sub>g</sub>を示す。本明細書上、光活性モノマーは、特定の波長の光への露出に反応して重合化する分子であり、これは光に直接反応してでも、他の材料が光に露出することによる他の材料（例えば光重合開始剤）からの誘導であってもよい。）

【0008】記録媒体は、ハイブリッド無機有機マトリックスの前駆物質を提供し、マトリックス前駆物質を光像形成システムと混合し、そしてその混合物を硬化させてもとの位置で（in situ）マトリックスを形成することによって製造される（「もとの位置で（in situ）」とは、光像形成システムが存在する状態でマトリックスが形成されることを意味する）。マトリックスおよび光像形成システムは、独立した化学的性質を示すように選択されるが、これは、マトリックス形成の仕組みがホログラム記録の仕組みとは異なること、すなわちマトリックスが前駆物質から形成されるプロセスが（a）光活性モノマーの重合を実質的に誘導せず、また（b）ホログラムの書き込みの間にモノマーの後続の重合を実質的には阻止しないことを意味する。例えば、マトリックスは典型的には前駆物質の熱硬化によって形成され、一方、光像形成システムの光活性モノマーは、放射への露出によって重合するように設計される。従って、マトリックス形成は典型的には、光像形成システムの情報記憶能力に実質的には影響を与えないが、光活性モノマーの熱誘導重合は典型的にマトリックス硬化の間に起こる。

【0009】ハイブリッドマトリックス前駆物質は、典型的にはR<sub>n</sub>M（OR'）<sub>3-n</sub>で表される化合物から加水分解および縮合によって誘導されたオリゴマーである。ここでMは、シリコン、チタン、ゲルマニウム、ジルコニウム、バナジウム、およびアルミニウムなどの3価以上の原子価を有する金属元素であり（シリコンは本発明の目的において金属元素とみなされる）、Rはメチルまたはフェニルなどのアルキルまたはアリルであり、R'は最高4個の炭素原子を有する低アルキルであり、nは1～2の範囲内である。効果的には、ハイブリッドマトリックス前駆物質は、三官能有機アルコキシシラン（trifunctional organoalkoxysilane）（すなわち有機トリエトキシシラン）から誘導されたオリゴマーを含み、これは結果として、有機部分（および残留ヒドロキシ基およびアルコキシ基）が付された分岐シロキサン梯子型回路網（branch siloxane ladder network）の最終的なマトリックスになる。（分岐シロキサン梯子状網は、三官能および二官能の有機アルコキシシランの加水分解縮合から形成されるSi-O-Si-Oの三次元網であり、ここで、Si原子の少なくとも20%は3つのO原子に結合される。）

【0010】典型的には、マトリックス前駆物質は、光像形成システムと混合する前に早期硬化される。（「早期硬化」とは、さらに縮合を誘導することによって前駆物質の粘性を高める工程を示す。）早期硬化の結果、典

型的には光像形成システムを追加する前にマトリックス構造が部分的に形成されるので、早期硬化工程なしで起こる光活性モノマーの熱誘導重合を実質的に避けるために十分に穏かな時間と温度で最終的な硬化を行うことが可能である。（「早期」とは、データの書き込み工程の前の光活性モノマーの重合を示す。）

【0011】マトリックス材料のハイブリッド性は、いくつかの利点をもたらす。無機土台は、熱的、機械的、かつ化学的な安定をもたらす。また、無機土台は、有機ポリマーマトリックスを用いる媒体によって典型的に示される塊状粘弾性クリープおよび塊状重合誘導収縮の両方を減らす。土台に付された有機部分は、マトリックス前駆物質と光像形成システムの有機成分（例えば光活性モノマー）の互換性を提供し、媒体の製造の間にマトリックス前駆物質中の光像形成システムの望ましい拡散を可能にする。さらに、アリルなどの大きな有機部分は、マトリックスの自由体積を増やし、網密度を減らす。このように網密度が低くなると、露出の間のマトリックス内のモノマーの拡散を緩和するようであり、よってデータを記憶するプロセスを改良する。さらに、有機部分の選択は、マトリックスの物理的特性の調整を可能にする。

【0012】よって、本発明は、化学的かつ機械的な安定をもたらすハイブリッド無機有機マトリックスを有する光記録媒体を提供し、マトリックスの特性を選択する際にいくらかの許容範囲を与え、比較的厚い層での形成を可能にする。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のプロセスに従って、ハイブリッド無機有機マトリックス前駆物質が提供される。マトリックス前駆物質、典型的にはさらにいくらか縮合されたオリゴマー材料は、1つ以上の光活性有機モノマーと光重合開始剤などの追加の構成要素とを典型的に含む光像形成システムと混合される。続いて、混合物は硬化されて最終的なマトリックスを形成する。（本発明の目的において、「無機」とは、周期律表の4族、5族、13族、および14族から選択される元素を示す。これらの族は、例えばHawley's Condensed Chemical Dictionary（ホーリーの要約化学辞典）第12版で定義されている。）マトリックスおよび光像形成システムは独立した化学的性質を示すように選択され、これは、マトリックス形成の仕組みがホログラム銘刻の仕組みとは異なること、すなわち、マトリックスが前駆物質から形成されるプロセスは、（a）光活性モノマーの重合を実質的には誘導せず、また（b）ホログラムの書き込みの間に後続のモノマーの重合を実質的に阻止しないことを意味する。よって、独立した化学的性質は、もとの位置のマトリックス形成が光像形成システムの情報記憶能力に実質的に影響を与えないことを確保する。マトリックスは典型的には前駆物質の熱硬化によって形成される。光像形

成システムの光活性モノマーは照射への露出によって重合するように、かつマトリックス形成状態に比較的反応しないように設計されているので、マトリックス形成は典型的には光像形成システムに実質的には影響を与えない。しかし前述のとおり、マトリックス硬化の間に、典型的には光活性モノマーの熱誘導重合がいくらか起こる。(後続の重合の阻止は、マトリックス形成が、例えば、光活性モノマーの重合に干渉する種類の形成をもたらす可能性を言及する。)

【0014】ハイブリッドマトリックス前駆物質は、典型的には $R_nM(OR')_{3-n}$ で表される化合物から誘導されるオリゴマーであり、ここでMは、シリコン、チタン、ゲルマニウム、ジルコニウム、バナジウム、およびアルミニウムなどの3価以上の原子価を有する金属元素であり(シリコンは本発明の目的において金属元素とみなされる)、Rはメチルまたはフェニルなどのアルキルまたはアリルであり、R'は最大4個の炭素原子を有する低アルキルであり、nは1~2の範囲内である。前駆物質の少なくとも一部は、三次元マトリックス構造を提供するために三官能(n=1)である必要がある。オリゴマー前駆物質、特にシロキサンオリゴマーを入手することが可能である。あるいは、モノマー前駆物質を得ることが可能であるが、その場合は、関連するオリゴマーは、光記録媒体を製造するプロセスの前のある時点で、典型的には前駆物質を光像形成システムと混合する前に形成される。光像形成システムと混合する前にオリゴマー前駆物質を得るまたは形成することによって、より穏かな最終硬化が可能になり、よって光活性モノマーの早期重合の可能性が減る。

【0015】マトリックス形成は、典型的にはアルコキシドゾルゲル化学の公知の機構によって起こる。例えば、C. J. Brinker等の、「Sol-Gel Science: Physics & Chemistry of Sol-Gel Processing (ゾルゲル科学—ゾルゲル加工の物理と化学)」(Academic Press, 1990年)を参照。標準的なアルコキシドゾルゲル化学に従って、三官能オリゴマー前駆物質の硬化はさらなる縮合を含み、これによって前駆物質は三次元網を形成する。最終的な硬化マトリックスの土台に付された有機部分は、媒体の特性(例えば、可撓性、衝撃抵抗性、熱衝撃抵抗性、屈折率、密度、摩耗抵抗性)に影響を与える。望ましい特性を提供するために、有機部分(例えばメチルとフェニルの両方)の組み合わせを用いることが可能である。例えばメチルは、ハイブリッドマトリックス前駆物質と光像形成システムとの相容性を高め、かつ穏かな硬化状態の使用を可能にする。またフェニル基は、硬化の速度が下がるものの、この相容性を提供する。フェニルのサイズが大きいため、フェニル基は、自由体積を増やし、かつメチル部分だけを有するマトリックスと比べてマトリックスの網密度を下げる。低い網密度は、データの書き込みの間の光活性有機モノマーの拡散を促進し、

マトリックスにいくらかの可撓性を与える。(マトリックス前駆物質が三官能有機アルコキシシランの加水分解および縮合から誘導される場合、マトリックスの土台にジメチルシリル基を含めることによって拡散も強化される。これはまた熱衝撃抵抗性を向上させるが、マトリックスの縮合速度を下げる。) 縮合反応で取り除かれる有機部分(例えば上記のR')は、典型的にはマトリックスの形成速度に影響を与える。例えば、より大きいアルコキシ基の反応時間が遅くなるという公知の傾向に従い、メトキシ基が付された前駆物質は、典型的には、より大きいエトキシ基が付された前駆物質よりも速く反応する。

【0016】選択可能なこととして、ハイブリッドマトリックス前駆物質は、光像形成システムとの混合の前に早期硬化される、すなわちオリゴマーマトリックス前駆物質の場合にはさらに縮合される。マトリックス前駆物質の縮合を促進するために早期硬化が用いられる場合、マトリックス前駆物質/光像形成システムの混合物のより穏かな最終硬化が一般的には要求されるが、これは最終硬化が実質的に縮合されたオリゴマーで行われるからである。より穏かな硬化が有利であるのは、光活性モノマーの熱誘導早期重合などの光像形成システムへの損害が概して低減されるという点である。早期硬化は、早期硬化前駆物質における光像形成システムの実質的な拡散を可能にする程度に行われるが、早期硬化の条件は、特定のハイブリッドマトリックス前駆物質に応じて変化する。さらに、早期硬化の後で前駆物質を薄めるために、アセトンなどの有機溶剤を加えることが可能である。典型的には、早期硬化は、100~200℃の範囲の温度で1時間未満行われる。制御サンプルは、早期硬化の受容可能な条件についての情報を容易に提供する。

【0017】ハイブリッドマトリックス前駆物質(早期硬化されているか否かにかかわらず)と光像形成システムを混合する前に、前駆物質の粘性は典型的には溶剤の追加によって約1000cps以下に調整されて、混合を促す。熱の適用によってかつ/または溶剤の使用によって、粘性を調整することが可能である。本発明に適した溶剤には、最大4個の炭素原子を有するアルカノール、および最大4個の炭素原子を有するケトンが含まれる。ここで、アルカノールとケトンは、約80℃未満の温度でマトリックス前駆物質材料/光像形成システムの混合物から気化することができる。アセトンは、特に多様なマトリックス前駆物質材料、特にシロキサンベースの土台(siloxane-based backbone)を有する前駆物質材料について有用である。溶剤が用いられる場合、溶剤は典型的には最初にマトリックス前駆物質と混合されて、前駆物質の粘性を減らし、続いて光像形成システムは溶媒和された前駆物質と混合される。溶剤は、マトリックス前駆物質が早期硬化されている場合に特に有用であるが、それは早期硬化がマトリックス前記物質の粘性

を高めるからである。混合する時に、ハイブリッドマトリックス前駆物質および光像形成システムは、溶媒とされたハイブリッドマトリックス前駆物質において光像形成システムの溶液を効果的に形成する。溶剤の塊は真空中でゆっくりと熱することによって取り除かれ、さらにこれによりマトリックス縮合が促される。このプロセスは、望ましい重量が得られたときに中止される。

【0018】光像形成システムは光活性有機モノマーを含み、これは、データのページを表す配列を通過した光に光像形成システムを露出したときに重合が誘導される。重合によって生ぜしめられた照射領域のより少ない量のモノマーに反応して、追加のモノマーは暗所から露出領域に拡散する。重合およびその結果としてのモノマー濃度の差は屈折率の変化を引き起こし、記録光によって運ばれるデータのホログラムを形成する。多様な有用なモノマー（典型的には光モノマーという）は関連技術において公知であり、本発明において有用である。米国特許出願一連番号第08/698,142号およびW. K. Smothers等の「Photopolymers for Holography (ホログラフィーのための光ポリマー)」(SPIE OE/レーザー会議、1212-03、カリフォルニア州ロサンゼルス市、1990年)を参照。両方とも前述されている。光モノマーを選択する際の考慮として、モノマーの屈折率、特にモノマーの屈折率とマトリックスの屈折率との間の対照、ならびにモノマーの反応性速度 (rate of reactivity) が含まれる。本発明の媒体に適したモノマーは、イソボルニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアクリレートなどのアクリ酸モノマーを含む。エポキシドおよびビニルエーテルなどの他の官能基を有するモノマーも適している。媒体の露出した部分と露出していない部分の間の対照を強化するモノマーを用いることが可能である。これらの対照を強化するモノマーには、2-ナブチル-1-オキシエチルアクリレートおよび2-(N-カルバゾイル-1-オキシエチル)アクリレートなどのアクリル酸塩が含まれる。また、比較的低い屈折率（例えば1.50未満）を示すモノマーを用いることが可能である。モノマーの混合物は、いくつかの状況において望ましい特性を提供するために有用である。

【0019】典型的には、光像形成システムはさらに光重合開始剤を含む。光への露出によるモノマーの直接光誘導重合は、特に記録媒体の厚さが増すので、しばしば困難である。光重合開始剤は、比較的低レベルの記録光に露出されると、モノマーの重合を化学的に開始し、モノマーの直接光誘導重合の必要がなくなる。光重合開始剤は一般的にマトリックスに溶解可能であり、最終的マトリックス硬化によってほとんど影響を受けず、特定の光モノマーの重合を開始する種類の源を提供すべきである。典型的には、光像形成システムの重量に基づいて、0.1~5wt%の光重合開始剤が望ましい結果をもた

らす。当業者にとって公知であり、かつ市販されている多様な光重合開始剤が、本発明で使用するのに適している。また、光像形成システムで他の添加物、例えば、比較的高いまたは低い屈折率を有する不活性拡散物質を用いることが可能である。

【0020】マトリックス前駆物質と光像形成システムの混合物は、最終的なマトリックス硬化を受けて、もとの位置でマトリックスを形成する。最終マトリックス硬化は、光像形成システムの光活性モノマーの実質的な早期重合を避ける条件下で効果的に行われる。例えば前述のとおり、モノマーの光誘導重合が避けられるので、熱マトリックス硬化は典型的には効果的である。（しかし、モノマーの重合が実質的には引き起こされない波長の光を用いて最終マトリックス硬化を行うことが考えられる。）しかし、熱硬化の間でさえ、光像形成システムのいくつかの光活性モノマーは典型的には失われ、重合または揮発する。効果的には、モノマーの少なくとも75モル%が硬化後も残存し、少なくとも90モル%が硬化後も残存することがより効果的である。さらに、ハイブリッドマトリックス前駆物質の完全な硬化は典型的には不要である。用いられる特定の前駆物質によって異なるが、受容できる物理的特性（すなわち潜在的な反応性前駆物質の官能性の20%が反応しない）を有するマトリックス構造を提供するためには、前駆物質の約80%の硬化が一般的には十分である。一般的には、早期重合を減らすためには、100℃未満の温度で最終硬化を行うことが望ましい。このような温度では、数時間または数日間、硬化を行うことがしばしば必要となる。望ましい一組のパラメータについて適切な硬化の条件を決定するために、制御サンプルが容易に用いられる。硬化が完了すると、光記録媒体は、例えば前述のようなホログラフィー方法による、データ記憶を行う準備ができてい

る。

【0021】効果的な実施例では、ハイブリッドマトリックス前駆物質は、1つ以上の三官能有機アルコキシシラン（例えばトリエトキシシラン）の加水分解および縮合から誘導される有機シロキサンオリゴマーである。特に有用な三官能有機アルコキシシランは、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、およびメチルトリエトキシシランとフェニルトリエトキシシランの両方の混合物を含む。また、望ましい物理的特性を提供するために、ジアルコキシシランなどのいくつかの二官能有機アルコキシシランを含むことが可能である。特に、二官能有機アルコキシシランが存在すると、マトリックスの架橋濃度 (cross-link density) が下がるので、媒体における光活性モノマーの拡散を促進すると考えられている。オリゴマー前駆物質の形成は、加水分解と縮合によって達成されるので、分岐シロキサン梯子型回路網を形成する。このオリゴマー形成工程は、典型的には早期硬化の前に行われ、多様なこのようなオリゴマ



一材料が市販されている。前述のように、有機部分は、前駆物質における光活性有機モノマーの溶解性を向上させ、かつ最終シロキサンマトリックスにいくぶん可撓性を分け与える。部分的に加水分解された有機シロキサンオリゴマーとして有機アルコキシシランを、液体またはフレックとして知られる固体の状態で、市販で入手することが可能である。有機シロキサンオリゴマーフレックが用いられる場合は、溶剤（典型的にはブタノール）と混合して溶液を形成する。また、液体有機シロキサンマトリックス前駆物質（モノマーであるか、オリゴマーであるか、またはモノマーとオリゴマーの両方であるか否かを問わない）に溶剤を加えて、前駆物質の粘性を望ましいレベルに調整することも可能である。アセトンは、粘性を大きく減らすために少量しか必要がないので、この目的のために特に効果がある。早期硬化は、オリゴマー有機シロキサン前駆物質で効果的に行われる。早期硬化の前または最中に、溶剤および縮合の生成物（一般的には揮発性である）の一部が典型的には気化する。早期硬化は、一般的には約100～160℃の温度で、約10分以下の比較的短時間行われる。早期硬化は、オリゴマー前駆物質の縮合をさらに促進し、粘性を上げる。

【0022】早期硬化された有機アルコキシシランマトリックス前駆物質は、光像形成システムとの混合を促進するために、典型的には溶剤と混合されて粘性を下げる。続いて、前述のように、溶剤の塊は真空中でゆるやかに熱することによって取り除かれ、またこうすることによってマトリックスの縮合をさらに進める。そして、望ましい重量に達したときにこのプロセスは中止される。続いて、混合物は最終的に硬化されて、もとの位置で無機有機分岐シロキサン梯子型回路網のマトリックスを形成する。早期硬化の効果により、最終硬化は、典型的には約60～80℃の比較的低温で、比較的長時間（例えば50時間を超えて）行われる。この温度の範囲は、早期硬化の間に開始された縮合を続けるために十分であるが、一般的に、光像形成システムにおける光活性モノマーの早期重合を減らすためには十分低い。有用な媒体を形成するためには、シロキサンマトリックスを完全に硬化する必要はない。総じて前述したように、望ましい構造完全性を提供するためには約80%の硬化が典型的には適している。

【0023】記録媒体の製造は、典型的には、例えば液体混合物を含むためのガasketを用いて2枚のプレートの間にマトリックス前駆物質／光像形成システムの混合物を堆積させることを含む。プレートは典型的にはガラスであるが、また、データを書き込むために用いられる放射に対して透過な他の材料（例えばポリカーボネートまたはポリ（メタクリル酸メチル）などのプラスチック）を用いることも可能である。記録媒体について望ましい厚さを維持するために、プレートの間にスペーサーを用いることが可能である。マトリックス硬化の間に、

材料の収縮によりプレートに応力をもたらすことが可能である。この応力はプレートの平行度および／または間隔を変え、よって媒体の光特性に悪影響を与える。このような影響を低減するために、平行度および／または間隔の変化に応じて調整できる取付台（例えば真空チャック）を含む装置にプレートを置くことが有用である。このような装置では、従来の干渉計法を用いて平行度を監視し、かつ必要な調整を行うことが可能である。

【0024】図7は、本発明の光記録媒体と共に使用するのに適したホログラフィーシステム10の基本要素を示している。システム10は、変調装置12と、光記録媒体14と、センサー16を含む。変調装置12は、二次元ページの情報を光で表すことができる装置である。装置12は、典型的には、1ページの情報を変調装置に対して符号化する符号化装置に接続された空間光変調装置である。符号化に基づいて、装置12は、装置12を通過する信号ビーム20の部分を選択的に通したりまたは阻止したりする。このようにして、ビーム20は情報ページイメージで符号化される。ページイメージは、光記録媒体14の上または中の位置で参照ビーム22で、符号化された信号ビーム20を干渉することによって記憶される。この干渉は、例えば変化する屈折率および／または吸収のパターンとして、媒体14の中に光誘導された重合によってとらえられる干渉パターン（すなわちホログラム）をもたらす。例えば、参照ビーム22の角度、波長、または位相を変えることによって、1つ以上のホログラフィーイメージを1つの場所に記憶したり、またはホログラムを重複位置に記憶したりすることが可能である。信号ビーム20は、典型的には、媒体14中において参照ビーム22で交差される前に、レンズ30を通過する。この交差の前に、参照ビーム22がレンズ32を通過することが可能である。

【0025】イメージプロセスが完了した後で、記録媒体14は、残りの光活性材料を重合するフラッド露出（flood exposure）を受ける。よって、このフラッド露出は、写真的意味においてシステムを固定する。続いて、同じ場所で、そして情報の記憶の間に参照ビーム22が向けられるのと同じ角度、波長、または位相で（前述の位相相関マルチブレイクスホログラフィーにおける場合のように）媒体14と参照ビーム22を交差させることによって情報を検索することが可能である。再構築された情報ページはレンズ34を通過し、センサー16によって検出される。例えば、センサー16は、電荷装置またはアクティブピクセルセンサーである。センサー16は、典型的には、情報ページを解読する装置に取り付けられる。

#### 【0026】例1

いくつかの記録媒体が、以下のプロセスに従って製造された。メチルトリエトキシシランおよびフェニルトリエトキシシラン（メチル対フェニルのモル比は1:1）か

ら誘導された部分的に加水分解され縮合されたオリゴマーマトリックス前駆物質は、フレーク状でOwens-Illinois社(オハイオ州トレド)から得られた。アセトンでの前駆物質の溶液(0.25g/cm<sup>3</sup>の濃度)は、微粒子を取り除くために、50ミクロンのメッシュスクリーンで濾過された。続いて、混合物を活発にかき混ぜながら約120℃まで加熱することによって、早期硬化が行われた。溶剤の蒸発とエタノールの放散(evolution)の後で回収された残留物(縮合生成物であった)はアセトンに再び溶解された。溶媒和された残留物に、10wt%のアクリル酸ラウリルモノマー(初期オリゴマーマトリックス前駆物質の重量に基づく)、およびモノマーの重量に基づいて5wt%のチタノシン有機金属光重合開始剤(Ciba-Geigyから得られたCG1784)。その結果得られた混合物は約80℃まで加熱してから、ガラス板に置かれたリング(直径約3cm、厚さ約300μm)中に注がれた。二枚目のガラススライドがリングの上に置かれ、サンプルは対流オープンで50時間80℃で硬化された。硬化されたサンプルは透明で、望ましい光品質(例えば、厚さの均一性が良好であること、気泡および他の内部欠陥が低レベルであること)を示した。

#### 【0027】例2

アクリル酸ラウリルモノマーに対する例1の最終マトリックス樹脂硬化の影響は、赤外線分光学(IR)と核磁気共鳴分光学(NMR)を用いて、2つのサンプルについて監視された。IR分析の場合は、サンプルは、例1に従って用意されたが、ガラスではなくNaCl板を用いた。スペクトルは、最初の10時間は1時間間隔で、硬化の残り時間は5時間間隔で、BOMEN Michelson 100 FTIR分光計で得られた。固体サンプルのNMR分析は、ジルコニウムNMRロータで行われ、CおよびSiのNMRスペクトルは、それぞれ100.5MHzと79.5MHzの周波数でVarian Unity 400分光計に記録された。NMRスペクトルは硬化サイクルの最初に取られ(ノンスピニングスペクトル)、そして硬化サイクルの最後に取られた(5.6kHzでマジックアングルスピニングスペクトル)。NMR分析を行う際に、H-CとH-Siの直交編波に対してそれぞれ1000μsと2500μsの接触時間が用いられた。硬化の最初と最後の両方で、NMR分析の間に強力陽子滅結合が用いられた。

【0028】図1は、50時間にわたる最終硬化において記録されたIRスペクトルを示す。硬化の間のアクリル酸塩の残存は図2Aおよび2Bに反映され、これは図1のデータから分離されたアクリルカルボニルストレッチ(1705cm<sup>-1</sup>)およびアクリルC=C<sub>H</sub>、揺動(wag)吸収(910cm<sup>-1</sup>)を反映している。図2Aでは、ピーク吸収強度は、オリジナルの値の約80%まで減少する。しかし、アセトンカルボニルは、同じ波長

領域で吸収し、また吸収強度の損失は、おそらく硬化の間の残留溶剤の揮発による。図2Bは、硬化における、アクリルC<sub>H</sub>部分による、比較的一定した強度の帯を示す。アクリルC=C帯は、有機珪酸塩帯によって不透明にされたので、モニターとして用いることはできなかった。従って、IRデータは、記録媒体におけるアクリル酸塩残存の正確な定量化を提供しなかった。

【0029】図3Aおよび3Bは、テトラメチルシランスケール上の7Xと1Xのそれぞれでの最終硬化の前のサンプルのNMRスペクトルを示す。媒体材料からの該当する共鳴は、残留アセトンと共に記された。カルボニル信号(166.3ppm)は硬化の間にアクリル酸塩の安定性を監視するために再び用いられた。なぜなら、フェニルシロキサン芳香共鳴がアクリルオレフィン炭素を不透明にするからである。メチレンおよびメチル炭素の信号は、それぞれ58.5ppmと18.0ppmで、残留エトキシ基の証拠を提供する。0.3ppmでの小さな共鳴は、網に、三官能前駆物質の二官能不純物から生ずると考えられている。少量のジメチルシロキサンのユニットが存在することを示す。硬化後のNMRスペクトルは、図4Aおよび図4Bで、それぞれ6.5Xおよび1Xで示されている。173ppmで共鳴がないことは、重合されたアクリル酸塩におけるカルボニル信号を示すが、これは、モノマーが硬化の条件で熱的に安定していたことを示す。しかし、硬化の前と後でのスペクトルの比較は、モノマーアクリル酸塩の約75%が硬化の後に残っていたことを示した。少量のアクリルモノマーが、(重合とは対照的に)揮発のために失われると考えられている。

【0030】また、NMRはマトリックス形成についての情報を提供した。図5は、例1で用いられた有機シロキサンの化学構造を示す。T<sup>0</sup>は基本モノマーを表し、T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup>、T<sup>3</sup>はT<sup>0</sup>モノマーの加水分解から縮合の連続的な段階を表す。図6Aおよび図6Bはそれぞれ最終硬化の前と後のNMRスペクトルを示し、mの下付き文字はメチル部分を示し、phの下付き文字はフェニル部分を示す。有機シロキサンは部分的に加水分解されたオリゴマーとして得られるので、図6AのNMRスペクトルは、主にT<sup>2</sup>とT<sup>3</sup>を示し、少量のジメチルシロキサン(D<sup>2</sup>)がある。最終硬化の前の硬化の程度、すなわち網形成の程度は、約84%であると推定された。図6Bは、最終硬化の後のNMRスペクトルを示す。ピークは同様だが、強度と幅がわずかに異なる。図6Bは、硬化の間にさらにマトリックス形成が起こったことを示すが、100%の反応ではなかった。

#### 【0031】例3

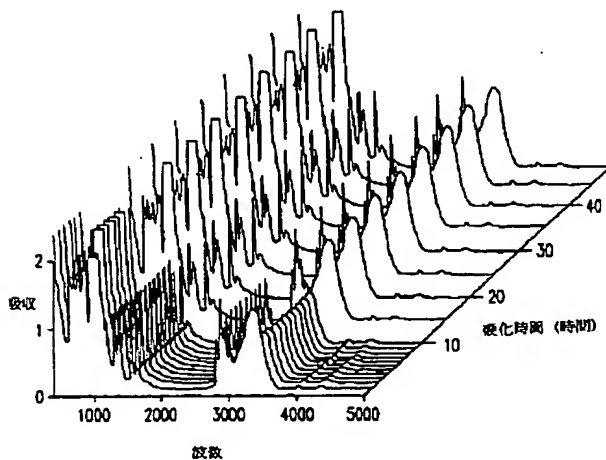
基本的なホログラフィーの分析が、例1に従って製造されたが材料の厚さが100μmであるサンプルに対して行われた。シフトマルチプレックス(shift-multiple x)構造が用いられ、これでは部分的に重複するホログ



ラムが連続して記録され、それぞれのホログラムがシフトされた媒体の新しい場所にあり、読み出しの間の弁別がブラッグ選択率 (Bragg selectivity) によって可能とされた。信号および参照ビームは、ダイオード・ポンプ二重周波数YAGレーザーによって生成され、532 nmの波長を示した。1つの非傾斜平面波ホログラムが、約3 mW/cm<sup>2</sup>の強度で10秒間の露出で媒体中に記録された(「非傾斜」とは、参照ビームおよび信号ビームの交差点に垂直である媒体方向を示す)。2つのビームの強度はほぼ等しく、ホログラムdスペーシングは約839 nmに維持された。632 nmで放射する1 mW HeNeレーザーをプローブビームとして用いて、リアルタイムでホログラムの形成の初期の段階を監視した。HeNeプローブによる回折の程度は、ホログラム強度を示すものとして用いられた。HeNeプローブはホログラム強度の真の定量測定は提供しないが、この方法は質的に有用である。HeNeプローブによって得られたデータは図8に反映されている。図8は、最大の回折効率が数秒で達成されることを示している。

【0032】ホログラムの書き込みの後で、サンプルはキセノンランプでフラッド硬化され、出力はフィルターされて、約10~20秒間、可視スペクトルで10 mW/cm<sup>2</sup>の強度をもたらす。フラッド硬化は、ホログラムの読み出しの間のさらなる光反応に対してシステムを安定化させる。ホログラムの耐久度をテストするために、12時間継続フラッド照明が行われた。最初のフラッド照明と、12時間の照明の後の結果が、図9に示されている。媒体は、12時間の照明の後で回折効率がわずかに下がったことを示した。この減少の仕組みは、光重合開始剤の存在によるホログラムの一部の漂白であるように思われる。すなわち、光重合開始剤の吸収格子が平面波ホログラムに対して重畳された。残留回折は、光\*

【図1】



\* 重合の屈折率パターンによって引き起こされたホログラムのために、強度が劣化せず、恒久的であることが観察された。

【0033】本明細書で開示された本発明の仕様と実践を考慮すると、本発明の他の実施例は、当業者には明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の記録媒体の硬化の過程におけるIRスペクトルを示す。

【図2A】図1のIRスペクトルから分離されたデータを反映している。

【図2B】図1のIRスペクトルから分離されたデータを反映している。

【図3A】7Xで最終硬化の前の、本発明の記録媒体のNMRスペクトルを示す。

【図3B】1Xで最終硬化の前の、本発明の記録媒体のNMRスペクトルを示す。

【図4A】6.5Xで最終硬化の後の、本発明の記録媒体のNMRスペクトルを示す。

【図4B】1Xで最終硬化の後の、本発明の記録媒体のNMRスペクトルを示す。

【図5】実施例で用いられる有機アルコキシシランの化学構造を示す。

【図6A】図5の有機アルコキシシランの反応の範囲を反映した、最終硬化の前のNMRスペクトルを示す。

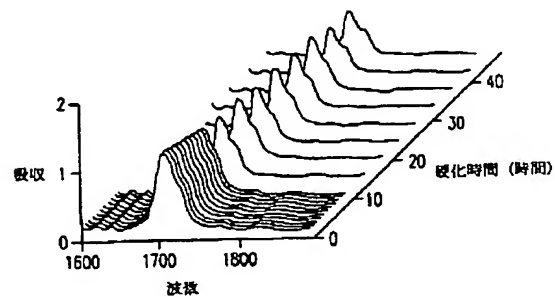
【図6B】図5の有機アルコキシシランの反応の範囲を反映した、最終硬化の後のNMRスペクトルを示す。

【図7】ホログラフィー記録装置の略図である。

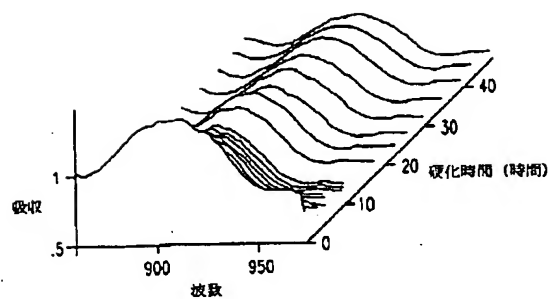
【図8】本発明に従って製造された媒体に書き込まれたホログラムの回折効率を示す。

【図9】本発明に従って製造された媒体に対する、長いフラッド露出の効果を示す。

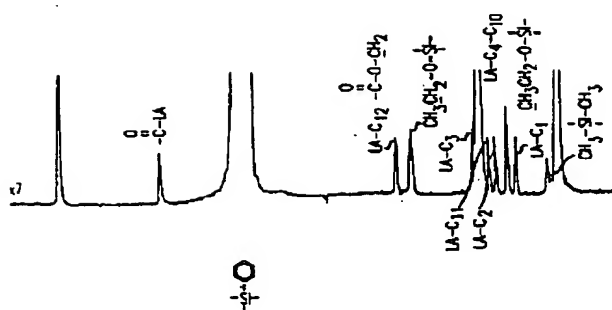
【図2A】



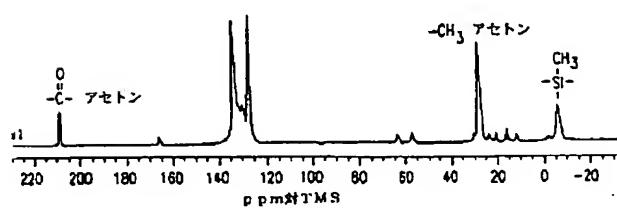
【図2B】



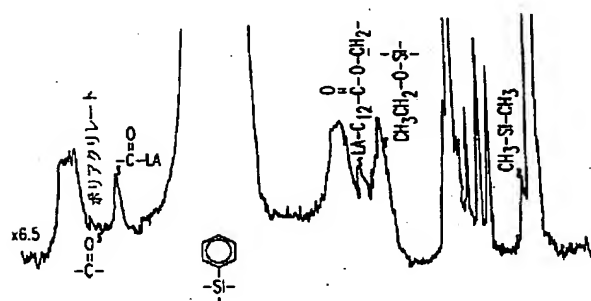
【図3A】



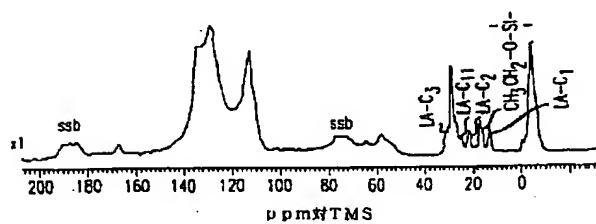
【図3B】



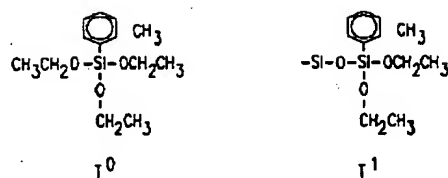
【図4A】



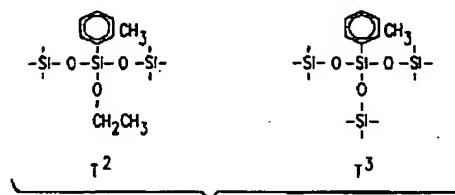
【図4B】



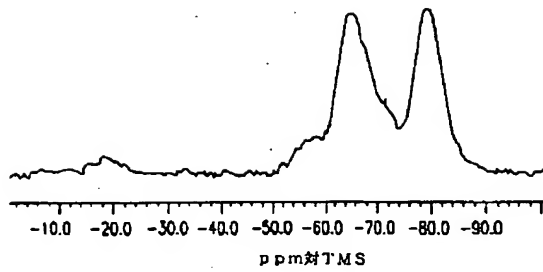
【図5】



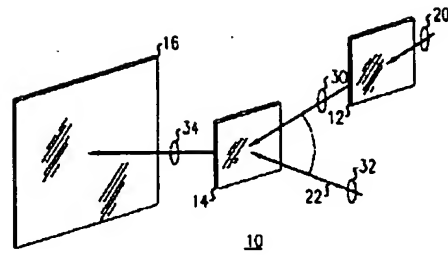
【図6A】



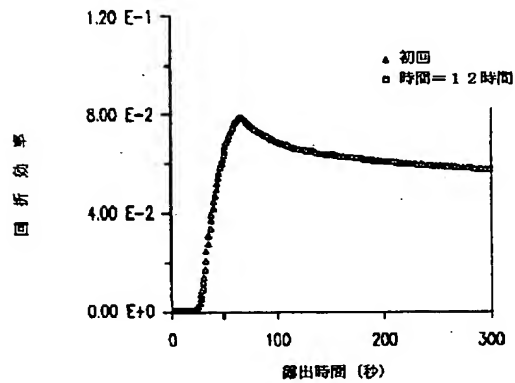
【図6B】



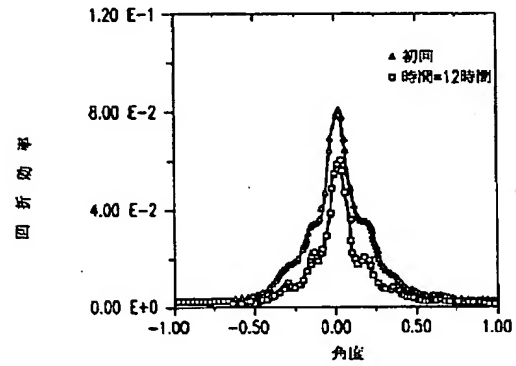
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 ヴァレリー ジーン カック  
アメリカ合衆国 07043 ニュージャージー  
ィ、アッパー モントクライア、ワーフィ  
ールド ストリート 45

(72)発明者 ラルフ イー、ティラーースミス  
アメリカ合衆国 08812 ニュージャージー  
ィ、ダンネレン、ファースト ストリート  
819

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**